I VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONAL ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DE PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C23C 22/12, 22/36

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07916

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. Februar 1999 (18.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04669

A1

DE

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Juli 1998 (25.07.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 33 978.6 197 50 301.2 6. August 1997 (06.08.97)

13. November 1997 (13.11.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]: Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAYER, Bernd [DE/DE]; Hospitalstrasse 18, D-40597 Düsseldorf (DE). KUHM, Peter [DE/DE]; Clarenbachweg 3, D-40724 Hilden (DE). BALBONI, Pietro [IT/IT]; Via Domodossola, N4, I-40139 Bologna (IT). SENNER, Markus [DE/DE]; Uelfeweg 9, D-40625 Düsseldorf (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 24 a, D-40764 Langenfeld (DE). GEKE, Jürgen [DE/DE]; Stoffeler Damm 108, D-40225 Düsseldorf (DE). BROUWER, Jan-Willem [NL/DE]; Krefelder Strasse 221, D-47877 Willich (DE). WILLER, Annette [DE/DE]; Schmolzstrasse 21, D-41462 Neuss (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, JP. KR. MX. NZ, PL, RO, RU, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

2962

(54) Title: PHOSPHATING METHOD ACCELERATED BY N-OXIDES

(54) Bezeichnung: MIT N-OXIDEN BESCHLEUNIGTES PHOSPHATIERVERFAHREN

(57) Abstract

The invention relates to an acidic aqueous phosphating solution, containing 0.2 to 3g/l zinc ions, 3 to 50g/l phosphate ions, calculated as PO_4^{3-} , and 0.05 to 4 g/l of an organic N-oxide. The N-oxide is preferably chosen from the N-oxides of substituted or non-substituted pyridines and morpholines, especially from pyridine-N-oxide, 2-methylpyridine-N-oxide, 4-methylpyridine-N-oxide, morpholine-N-oxide and N-methylmorpholine-N-oxide. The phosphating solution contains a co-accelerator; preferably chlorate, hydrogen peroxide, nitroguanidine and/or m-nitrobenzol sulfonate.

(57) Zusammenfassung

Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend 0,2 bis 3 g/l Zinkionen, 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄3- sowie als Beschleuniger 0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids. Vorzugsweise ist das N-Oxid ausgewählt aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine, insbesondere aus Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid. Als Co-Beschleuniger enthält die Phosphatierlösung vorzugsweise Chlorat, Wasserstoffperoxid, Nitroguanidin und/oder m-Nitrobenzolsulfonat.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
· AZ	Aserbaidschan	GB ·	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ŦJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mit N-Oxiden beschleunigtes Phosphatierverfahren

Die Erfindung betrifft eine Phosphatierlösung, ein Phosphatierkonzentrat sowie ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, und Phosphationen sowie mindestens ein organisches N-Oxid enthalten, sowie deren Anwendung als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminiertem oder legierungsaluminiertem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eigenen sich insbesondere die Niedria-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z.B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädem ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich > 12 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Trikation-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Trikation-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dient Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat. angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die

Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt.

Hydroxylamin weist den großen verfahrenstechnischen Vorteil auf, daß es sich im allgemeinen im Phosphatierbad und in Phosphatierkonzentraten nicht von selbst zersetzt. Damit sind Phosphatierbadkonzentrate und Ergänzungslösungen für Phosphatierbäder herstellbar, die die erforderlichen Beschleunigermengen direkt enthalten. Eine aufwendige getrennte Nachdosierung, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Nitrit oder von Wasserstoffperoxid als Beschleuniger erforderlich ist, kann damit entfallen. Enthält die Phosphatierlösung jedoch Kupferionen, wozu derzeit ein technischer Trend besteht, zersetzt sich Hydroxylamin allmählich unter dem katalytischen Einfluß dieser Ionen. In diesem Fall muß der Beschleuniger dem Phosphatierbad getrennt und in erhöhten Mengen zugegeben werden. Daher besteht ein Bedarf an neuen Beschleunigern, die sich ähnlich wie Hydroxylamin in Phosphatierbäder, deren Konzentrate und Ergänzungslösungen einarbeiten lassen, ohne daß sie sich in kurzer Zeit zersetzen. Diese Eigenschaft sollen sie auch dann noch haben, wenn Kupferionen zugegen sind.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Phosphatierverfahren zur Verfügung zu stellen, das die Vorteile Hydroxylamin-beschleunigter Verfahren, jedoch nicht dessen Nachteile hinsichtlich Zersetzung in Gegenwart von Kupferionen aufweist. Das Phosphatierverfahren soll im Spritz-, Spritztauch- oder Tauchverfahren anwendbar sein.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

- 0,2 bis 3 g/l Zinkionen
- 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄³

sowie Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Beschleuniger 0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids enthält.

Dabei sind solche organische N-Oxide bevorzugt, die ein gesättigtes, ungesättigtes oder aromatisches fünf- oder sechsgliedriges Ringsystem aufweisen und bei denen das N-Atom des N-Oxids Bestandteil dieses Ringsystems ist. Beispiele derartiger Verbindungen sind die N-Oxide substituierter oder unsubstituierter Pyrrole, Imidazole, Oxazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Oxazine oder deren Hydrierungsprodukten, die gesättigte oder teilweise ungesättigte Ringe aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine wie insbesondere Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid. Letzteres ist insbesondere bevorzugt.

Dabei kann die Phosphatierlösung eines oder mehrere dieser N-Oxide enthalten. Die Gesamtkonzentration der N-Oxide in der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 g/l und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 2 g/l. Bei geringeren Konzentrationen läßt der beschleunigende Effekt nach, höhere Konzentrationen schaden nichts, bringen jedoch keinen technischen Vorteil und sind daher ökonomisch nachteilig.

Phosphatierbäder enthalten außer Zinkionen in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure.

Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielteil angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen

etwa 15 und etwa 35 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Zink-Gehalte liegen vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 g/l und insbesondere von 0,5 bis 1,5 g/l, wie sie für Niedrig-Zink-Verfahren üblich sind. Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt

In der Praxis hat es sich gezeigt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines organischen N-Oxids als Beschleuniger empfehlenswert für ist. die der Phosphatierung üblicherweise vorgeschaltete Aktivierung relativ hochkonzentrierte Aktivierungslösungen einzusetzen. Ergänzt man jedoch das organische N-Oxid durch einen geeigneten Co-Beschleuniger, kann die Aktivierung wie gewohnt betrieben werden.

Daher setzt man vorzugsweise eine erfindungsgemäße Phosphatierlösung ein, die zusätzlich etwa 0,3 bis etwa 4 g/l Chlorationen enthält. Vorzugsweise liegt die Chloratkonzentration im Bereich zwischen 1 und 3 g/l. Anstelle der Chlorationen oder zusammen mit diesen kann die Phosphatierlösung zusätzlich zu dem organischen N-Oxid einen oder mehrere der folgenden Beschleuniger enthalten:

0,003 bis 0,03, vorzugsweise 0,005 bis 0,015 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,2 bis 1, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 g/l Nitroguanidin,

0,15 bis 0,8, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen.

Wasserstoffperoxid kann der Phosphatierlösung als solches zugesetzt werden. Es kann jedoch auch in gebundener Form in Form von Verbindungen eingesetzt werden, die im Phosphatierbad Wasserstoffperoxid bilden oder abspalten. Beispiele derartiger Verbindungen sind Perborate, Percarbonate, Salze von Peroxosäuren wie beispielsweise Peroxodisulfat oder Peroxide wie beispielsweise Natrium- oder

Chlorationen und/oder m-Nitrobenzolsulfonationen setzt man vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, beispielsweise ihrer Alkalimetallsalze ein.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren Phosphatierlösungen eingesetzt, die weitere ein- oder zweiwertige Metallionen enthalten, die sich erfahrungsgemäß günstig auf die Lackhaftung und den Korrosionsschutz der hiermit erzeugten Phosphatschichten auswirken. Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung vorzugsweise zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen:

0,1 bis 4 g/I Mangan(II),

Kaliumperoxid.

- 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II).
- 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
- 0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).

Erwünschtenfalls können die Phosphatierlösungen zusätzlich Nickelionen enthalten. Aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen werden jedoch Phosphatierbäder bevorzugt, die möglichst geringe Gehalte an Nickelionen aufweisen oder erwünschtenfalls auch Nickel-frei sein können.

Beispielsweise enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung in einer bevorzugten Ausführungsform außer Zinkionen als zusätzliche Kationen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l, insbesondere nicht mehr als 0,001 g/l Nickelionen. Wünscht man jedoch an der herkömmlichen Trikation-Technologie festzuhalten, können erfindungsgemäße Phosphatierbäder eingesetzt werden, die außer Zinkionen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthalten. In welcher Form die Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Kationenquelle Oxide und/oder Carbonate zu verwenden.

Bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen hat es sich als günstig erwiesen, den Nitratgehalt des Phosphatierbads auf maximal 0,5 g/l zu begrenzen. Hierdurch wird das Problem der sogenannten Stippenbildung unterdrückt und der Korrosionsschutz insbesondere bei Verwendung nickelfreier Phosphatierbäder verbessert. Besonders bevorzugt sind Phosphatierbäder, die kein Nitrat enthalten.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils berechnet als F; zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.



Prinzipiell können Phosphatierbäder durch Auflösen der einzelnen Komponenten im Wasser im erwünschten Konzentrationsbereich direkt vor Ort hergestellt werden. In der Praxis ist es jedoch üblich, Konzentrate einzusetzen. die die einzelnen Bestandteile im erwünschten Mengenverhältnis enthalten und aus denen vor Ort durch Verdünnen mit Wasser das einsatzfähige Phosphatierbad hergestellt wird oder die als Ergänzungslösung einem arbeitenden Phosphatierbad zugegeben werden, um den Verbrauch der Wirkkomponenten auszugleichen. Derartige Phosphatierkonzentrate sind jedoch zur Stabilisierung stark sauer eingestellt. Nach Verdünnen mit Wasser muß daher des öfteren der pH-Wert und/oder die freie Säure auf den erwünschten Bereich abgestumpft werden. Hierzu werden alkalisch wirkende Substanzen wie beispielsweise Natronlauge oder Natriumcarbonat oder basische Salze bzw. Hydroxide von Ca, Mg, Zn zugegeben.

Demgemäß betrifft die Erfindung ebenfalls ein wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 ergibt.

Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/ oder aus Aluminium. Die genannten Materialien können, wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird, auch nebeneinander vorliegen. Man bringt die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon mit der erfindungsgemäßen Phosphatierlösung in Kontakt. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60 °C.

Das Phosphatierverfahren kann zur Phosphatierung von Bändern aus Stahl oder verzinktem Stahl in Bandanlagen eingesetzt werden. Die Phosphatierzeiten liegen dabei im Bereich von etwa 3 bis etwa 20 Sekunden. Das Verfahren kann jedoch insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten üblich sind. Es ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung gedacht. Das Phosphatierverfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung in der Regel die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit titanphosphat-haltigen Aktiviermitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung, eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Bäder, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organische Bäder, spielsweise auf Basis von Poly(vinylphenolen), bekannt. Beim Einsatz von Phosphatierlösungen, die weder Nickel- noch Kupferionen enthalten, kann eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes erzielt werden, wenn man den Bädern zur passivierenden Nachbehandlung Kupfer- oder Silberionen passivierende zusetzt. Beispielsweise können Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l Kupferionen enthalten und die erwünschtenfalls frei sein können von weiteren passivierend wirkenden Komponenten. Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Elektrotauchlackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 – 7, Vergleichsbeispiele 1 und 2

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen (St 1405), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Spritzverfahren ausgeführt:

- Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1559, Henkel KGaA), Ansatz 4 % in Stadtwasser, 60 °C, 4 Minuten.
- 2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,2 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 4. Phosphatieren mit Phosphatbädern folgender Zusammensetzung:
 - 1,0 g/i Zn2+
 - 0,8 g/l Mn²⁺
 - 0,5 g/l Ni²⁺
 - 0.05 g/l Fe²⁺

14 g/l Phosphat, berechnet als PO₄³⁻

Beschleuniger laut Tabelle 1

pH: 3,3; Freie Säure: 0,9; Gesamtsäure: 23

Temperatur: 55 °C; Behandlungszeit: 3 Minuten Spritzen

Unter Punktzahl der freien Säure wird für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an. Ausnahmen von dieser Definition (Beispiele 19 – 31, Vergleichsbeispiele 6 – 11) sind dort angegeben.

- 5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 6. Trockenblasen mit Preßluft

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942.

Tabelle 1: Beschleuniger und Phosphatierergebnisse

Beisp.	Beschleuniger	Konzentra	Schichtge-	optisches
Nr.		-tion (g/l)	wicht (g/m²)	Schichtbild ¹⁾
Vergl.1	ohne		1,5	- .
Vergl.2	Hydroxylammo- niumsulfat	2,0	3,3	++
Beisp.1	N-Methylmorpholin-N- Oxid	0,5	4,9	+
Beisp.2	N-Methylmorpholin-N-Oxid	1	3,1	++
Beisp.3	4-Picolin-N-Oxid	0,5	4,4	+
Beisp.4	4-Picolin-N-Oxid	1	3,5	++
Beisp.5	Pyridin-N-Oxid	0,5	4,5	+
Beisp.6	Pyridin-N-Oxid	1	3,8	+
Beisp.7	Pyridin-N-Oxid	1,5	2,9	++

1) Schichtbild:

- sehr grobkristallin, ungleichmäßig, nicht geschlossen
- + grobkristallin, leicht ungleichmäßig, nur teilweise geschlossen
- ++ feinkristallin, gleichmäßig, geschlossen

Beispiele 8 bis 14, Vergleichsbeispiele 3 und 4

Die Beschleunigungswirkung und die Beständigkeit der erfindungsgemäßen Beschleuniger wurde in nickelfreien, kupferhaltigen Phosphatierbädern geprüft. Der allgemeine Verfahrensgang entsprach dabei den

Beispielen 1 bis 7. Zur Phosphatierung wurden Bäder folgender Zusammensetzung eingesetzt:

1,0 g/l Zn2+

0,8 g/l Mn²⁺

0.007 g/I Cu2+

0,01 g/l Fe²⁺

15 g/l Phosphat, berechnet als PO₄³

Beschleuniger laut Tabelle 2

pH: 3,3 Freie Säure: 0,9 Gesamtsäure: 25

Temperatur: 55 °C Behandlungszeit: 3 Minuten Spritzen

Um die Stabilität der erfindungsgemäßen Beschleuniger gegenüber Kupferionen zu testen, wurde die Konzentration der Beschleuniger unmittelbar nach Ansetzen des Phosphatierbads gemessen. Sofort anschließend wurden jeweils 3 Stahlbleche phosphatiert. Die Phosphatierergebnisse sind in der Tabelle 2 eingetragen. Nach der Phosphatierung der 3 Probebleche wurde das Phosphatierbad bei einer Temperatur von 55 °C für eine Zeitdauer von 24 Stunden mit einem Magnetrührer so stark gerührt, daß durch den Rührtrichter Luft in das Phosphatierbad einzogen wurde. Danach wurde die Konzentration des Beschleunigers emeut bestimmt.

Die Bestimmung von Hydroxylamin erfolgte nach der im Stand der Technik üblichen Aceton-Methode: Man stellt (1) die 1:20 verdünnte Badlösung mit 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert von 3,76 ein, gibt 10 ml Aceton zu und stellt (2) erneut mit 0,1 N NaOH auf pH 3,76. Verbrauch (2) in ml x 0,033 = % Hydroxylamin im Bad. In Tabelle 2 ist der Gehalt auf Hydroxylammoniumsulfat umgerechnet.

Die N-Oxide wurden mit Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.

Tabelle 2: Beschleuniger, Beschleunigerstabilität, Phosphatierergebnisse

Beisp.	Beschleu-	Anfangs-	Konzentra-	optisches	Schicht-
Nr.	niger	Konzentra-	tion nach	Schicht-	gewicht
		tion (g/l)	Alterung (g/l)	bild ¹⁾	(g/l)
Vergl.3	Hydroxyl-	2 g/l	-	++	3,7
	aminsulfat				
Vergl.4	Hydroxyl-	1,5	-	++	4,0
	aminsulfat				
Beisp.8	N-Methyl-	2,0	1,9	++	3,1
	morpholin-				
	N-oxid				
Beisp.9	N-Methyl-	1,5	1,45	++	3,2
	morpholin-				
	N-oxid				
Beisp.10	N-Methyl-	1,0	0,9	++	3,0
	morpholin-				
	N-oxid				
Beisp.11	4-Picolin-N-	2,5	2,4	++	2,9
	oxid				
Beisp.12	4-Picolin-N-	1,5	1,4	++	3,4
	oxid				
Beisp.13	4-Picolin-N-	0,75	0,7	++	4,1
	oxid				
Beisp.14	4-Picolin-N-	0,4	0,4	+	4,5
	oxid				

¹⁾ vergl. Tabelle 1

Beispiel 15, Vergleichsbeispiel 5

Für dieses Ausführungsbeispiel wurden die automobiltypischen Substrate kaltgewalzter Stahl St 1405 (CRS), beidseitig elektrolytisch verzinkter Stahl (EG) und beidseitig schmelztauchverzinkter Stahl (HDG) eingesetzt. Dabei wurde folgender Verfahrensgang ausgeführt:

- 1) Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1401, Henkel KGaA), Ansatz 5 % in Stadtwasser, 75 °C, 5 Minuten Tauchen.
- 2) Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 3) Aktivieren mit einem flüssigen Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 50 CF, Henkel KGaA), Ansatz 0,05 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute tauchen.
- 4) Phosphatieren mit einem Phosphatierbad folgender Zusammensetzung:

1,2 g/l Zn2+,

0,76 g/I Mn2+,

0,007 g/l Cu²⁺,

12,5 g/l PO₄3,

2,7 g/l 25-gew.-%ige Lösung von H₂SiF₆,

2 g/l N-Methylmorpholin-N-Oxid,

Freie Säure: 0,9; Gesamtsäure: 23

Temperatur 54 °C, 3 Minuten tauchen

- 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 6) Trockenblasen mit Preßluft.
- 7) Lackierung: katodischer Elektrotauchlack Cathoguard 400 und Aufbau DB silbermetallik.

Auf kaltgewalztem Stahl wurde die Schichtzusammensetzung nach Ablösen mit Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Dabei wurden folgende Gewichtsverhältnisse der Metalle gefunden: Zn : Mn : Cu = 160 : 25 : 1.

Mit lackierten Blechen wurde ein automobiltypischer Wechselklimatest (VDA 621-415) durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Lackunterwanderung an einem Ritz vermessen (halbe Ritzbreite) sowie der Korrosionsgrad nach einem Steinschlagtest gemäß VW-Norm bestimmt (Skalenwerte von 1 bis 10 nach zunehmender Korrosion).

Vergleichsbeispiel 5 unterscheidet sich von Ausführungsbeispiel 15 darin, daß anstelle von N-Morpholin-N-Oxid als Beschleuniger 2 g/l Hydroxyl-ammoniumsulfat verwendet wurden.

Nach der Phosphatierung von kaltgewalztem Stahl wurde folgendes Metallverhältnis in der Phosphatschicht bestimmt: Zn : Mn : Cu = 140 : 22 : 1.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die beiden Versuche machen deutlich, daß sich die Phosphatierergebnisse bei der erfindungsgemäßen Verwendung von N-Morpholin-N-Oxid als Beschleuniger nicht signifikant von denjenigen mit dem bekannten Beschleuniger Hydroxylammoniumsulfat unterscheiden.



Tabelle 3: Phosphatierergebnisse

Beispiel 15

Substrat	Schichtge- Kristallgröß		Lackunter-	Steinschlag-	
	wicht	(µm)	wanderung	test	
	(g/m²)		(U/2, mm)	(K-Wert)	
CRS	3,3	3 bis 7	0,95	1	
EG	4,6	3 bis 5	2,45	1,5	
HDG	4,2	2 bis 6	2,95	2	

Vergleich 5

Substrat	Schichtge-	Kristallgröße	Lackunter-	Steinschlag-	
	wicht	(µm)	wanderung	test	
	(g/m²)		(U/2, mm)	(K-Wert)	
CRS	2,6	3 bis 5	0,85	1	
EG	4,1	3 bis 7	2,5	1	
HDG	4,5	5 bis 9	2,85	2,5	

Beispiele 16, 17, 18

Für die Phosphatierung von kaltgewalztem Stahl wurde folgender Verfahrensgang durchgeführt:

- 1) Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1559, Henkel KGaA) Ansatz 2,5 % in Stadtwasser, 75 °C, 5 Minuten tauchen.
- 2) Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.



- 3) Aktivieren mit einem flüssigen Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 50 CF, Henkel KGaA), Ansatz 0,05 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 30 Sekunden spritzen, Spritzdruck 1 bar.
- 4) Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 4, 52 °C, 30 Sekunden spritzen, Spritzdruck 1 bar. Zusätzlich zu den in Tabelle 4 angegebenen Komponenten enthielten die Phosphatierbäder unterschiedliche Mengen an komplexgebundenem Fluorid (H2SiF6) und wiesen unterschiedliche Werte der freien Säure und der Gesamtsäure auf. Diese sind in Tabelle 5 zusammen mit den erhaltenen Schichtgewichten und der Optik der Phosphatschichten (untersucht mit Rasterelektronenmikroskopie) enthalten.
- 5) Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 6) Trockenblasen mit Preßluft.

Tabelle 4: Phosphatierlösungen (Zusammensetzung in g/l)

Komponente (g/l)	Beisp.16	Beisp.17	Beisp.18
H₃PO₄ 85%ig	18,15	18,15	18,15
Zn ²⁺	1,3	1,3	0,85
Mn ²⁺	1,05	1,05	0,8
Fe ²⁺	0,03	0,03	0,03
Ni ²⁺	- · ·	0,4	-
N-Methylmorpholin-N-oxid	2	2	2

WO 99/07916



Tabelle 5: Phosphatierparameter und Ergebnisse

Phospha-	F ⁻ (frei)	Freie	Gesamt-	Schicht-	Optik
tierlösung	F (komplex)	Säure	säure	gewicht	
	(ppm)	(Punkte)	(Punkte)	(g/m²)	
Beisp. 16	•	0,7	20,3	1,22	fast geschlos-
	1500				sen
Beisp. 16	-	0,35	19,8	1,38	geschlossen,
	1500				Kristalle 5 - 10
					μm
Beisp. 16	-	0,15	18,4	1,82	geschlossen
	1500				
Beisp. 16	-	0,38	21,2	1,22	geschlossen,
	2500				Kristalle 4-8 µm
Beisp. 16	-	0,2	20,9	1,53	geschlossen
	2500				
Beisp. 16	-	0,15	20,8	1,84	geschlossen
	2500				
Beisp. 16	150	0,3	21,5	1,22	geschlossen,
	2500				Kristalle 4-8 µm
Beisp. 16	150	0,15	20,8	1,84	geschlossen
	2500				
Beisp. 17	-	0,5	22,2	1,95	geschlossen
	1500				·
Beisp. 17	-	0,3	21,7	3,34	geschlossen,
	1500				Kristalle 4-8 µm
Beisp. 17	-	0,36	21,8	1,85	geschlossen,
	1500				Kristalle 4-8 µm

Die Phosphatierlösung für Beispiel 18 ist in Tabelle 4 mit enthalten. Sie enthielt zusätzlich 1750 ppm komplex gebundenes Fluorid (H₂SiF₆). Hiermit wurden in dem vorstehend genannten Verfahrensgang die Substrate CRS, EG und HDG bei Temperaturen von 45 °C und 50 °C phosphatier. Die Schichtgewichte sind in Tabelle 6 zusammenge-stellt. In allen Fällen wurden optisch einwandfreie Schichten erhalten.

Tabelle 6: Phosphatierparameter und Ergebnisse Phosphatierlösung gemäß Beispiel 18

Temperatur	Freie Säure	Gesamtsäure	Substrat	Schichtge-
(°C)	(Punkte)	(Punkte)		wicht (g/m²)
45	0,2	19,3	CRS	2,60
			EG	1,81
			HDG	2,71
50	0,5	19,6	CRS	1,55
			EG	1,53
			HDG	2,07

Beispiele 19 - 31, Vergleichsbeispiele 6 - 11

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen (St 1405), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Spritzverfahren ausgeführt:

- Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1559, Henkel KGaA), Ansatz 2 % in Stadtwasser, 58 °C, 5 Minuten.
- 2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine^R 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,1 oder 0,5 % in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern folgender Zusammensetzung:

1,2 g/l Zn²⁺

0,8 g/I Mn²⁺

0,007 g/l Cu²⁺

0,68 g/I SiF₆²

0,8 g/l F

14 g/l Phosphat, berechnet als PO₄3-

Beschleuniger laut Tabellen 7 bis 10

pH: 3,3; Freie Säure: Tabellen 7 bis 10; Gesamtsäure: 21

Temperatur: 50 °C; Behandlungszeit: 4 Minuten Tauchen

Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,5 an.

- 5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 6. Trockenblasen mit Preßluft

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942.

Tabelle 7: Variable Badparameter und Schichtgewichte

Beisp. Nr.	Konzentration Aktivierlösung (Gew%)	N-Methyl- morpholin-N- Oxid (g/l)	Chlorat (g/l)	Freie Säure (Punkte)	Schicht- gewicht (g/m²)
Vergl.6	0,1	0	3	0,7	n.g. ¹⁾
Beisp.19	0,1	2	3	0,7	2,8
Beisp.20	0,1	2	3	1,2	3,2
Vergl.7	0,5	0	3	0,7	n.g.
Beisp.21	0,5	2	3	0,7	2,3
Beisp.22	0,5	2	3	1,2	2,5

¹⁾ n.g. = Schicht nicht geschlossen



Tabelle 8: Variable Badparameter und Schichtgewichte

Beisp. Nr.	Konzentration	N-Methyl-	H ₂ O ₂	Freie	Schicht-
	Aktivierlösung	morpholin-	(ppm)	Säure	gewicht
	(Gew%)	N-Oxid (g/l)		(Punkte)	(g/m²)
Vergl. 8	0,1	-	15	0,6	n.g. ¹⁾
Beisp. 23	0,1	2	5	0,6	3,2
Beisp. 24	0,1	2	10	0,6	2,8
Beisp. 25	0,1	2	15	0,6	2,0
Beisp. 26	0,1	2	20	0,6	1,5

1) = Schicht nicht geschlossen

Tabelle 9: Variable Badparameter und Schichtgewichte

Beisp. Nr.	Konzentration	N-Methyl-	Chlorat	Freie	Schicht-
	Aktivierlösung	morpholin-N-	(g/l)	Säure	gewicht
į	(Gew%)	Oxid (g/l)		(Punkte)	(g/m²)
Vergl. 9	0,1		400	0,8	n.g. ¹⁾
Vergl. 10	0,1	-	500	0,8	3,0
Beisp. 27	0,1	2	300	0,8	2,6
Beisp. 28	0,1	2	400	8,0	2,3

1) = Schicht nicht geschlossen

Tabelle 10: Variable Badparameter und Schichtgewichte

Beisp. Nr.	Konzentration	N-Methyl-	m-Nitroben-	Freie	Schicht-
	Aktivierlösung	morpholin-N-	zolsulfonat	Säure	gewicht
	(Gew%)	Oxid (g/l)	(ppm)	(Punkte)	(g/m²)
Vergl. 11	0,1	-	450	0,8	n.g. 1)
Beisp. 29	0,1	2	150	0,8	2,4
Beisp. 30	0,1	2	300	0,8	2,2
Beisp. 31	0,1	2	450	0,8	2,0

^{1) =} Schicht nicht geschlossen

Patentansprüche

1. Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend

0,2 bis 3 g/l Zinkionen
 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO₄³⁻
 sowie Beschleuniger,

dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Beschleuniger

0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids enthält.

- Phosphatierlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische N-Oxid ein gesättigtes, ungesättigtes oder aromatisches fünf- oder sechsgliedriges Ringsystem aufweist und das N-Atom des N-Oxids Bestandteil dieses Ringsystems ist.
- 3. Phosphatierlösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische N-Oxid ausgewählt ist aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyrrole, Imidazole, Oxazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Oxazine oder deren Hydrierungsprodukten.
- 4. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Oxid ausgewählt ist aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine, insbesondere aus Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid.
- 5. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,3 bis 2 g/l des organischen N-Oxids enthält.
- 6. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

- O,3 bis 4 g/l Chlorationen enthält.
- 7. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Beschleuniger enthält:

0,003 bis 0,03 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,2 bis 1 g/l Nitroguanidin,
0.15 bis 0.8 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen

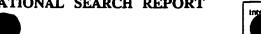
8. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:

g/I Mangan(II), 0,1 4 bis g/I Magnesium(II), 2,5 0.2 bis 2,5 g/l Calcium(II), 0,2 bis 0,2 g/l Kupfer(II), 0,002 bis 0.1 2 g/I Cobalt(II). bis

- 9. Phosphatierlösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l Nickelionen enthält.
- 10. Phosphatierlösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen sowie zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthält.
- 11. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,4 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l Zinkionen enthält.

- 12. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 0,5 g/l Nitrationen enthält.
- 13. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich freies und/oder komplexes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils gerechnet als F⁻, enthält.
- 14. Wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 ergibt.
- 15. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer Phosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 in Berührung bringt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



inte	:onal	Application No
	EΡ	98/04669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C23C22/12 C23C22/36	
According to International Paternt Classification (IPC) or to both national classifica-	ition and IPC
B. FIELDS SEARCHED	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification IPC 6 C23C	en symbols)
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that si	uch documents are included in the fields searched
Electronic data base consulted during the international search (name of data base	se and, where practical search terms used)
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages Relevant to claim No.
GB 510 684 A (PYRENE COMPANY) 4 August 1939 see page 8, line 80-107; claims 5	1,14,15
A DE 44 41 710 A (HENKEL KGAA) 30 M	lay 1996
Further documents are tisted in the continuation of box C.	Patent tamily members are listed in annex
	X Patent family members are listed in annex.
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search	"T" later document published after the intermational filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report.
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Commation on patent family members

Inte	onal	Application No
	/EP	98/04669
_		

	document earch repor	1	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
GB 510)684	Α		BE	432557	Α	
				CH	231715	Α	
				DE	750957	C	
				FR	849856	A	04-12-1939
DE 4441710	Α	30-05-1996	AU	698370	В	29-10-1998	
				AU	4171996	Α	17-06-1996
				BR	9509759	Α	16-09-1997
				CA	2205996	Α	30-05-1996
				WO	9616205	Α	30-05-1996
				EP	0793738	Α	10-09-1997
				JP	10509766	T	22-09-1998
				ZA	9509938	Α	23-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



interiorales Aktenzeichen /EP 98/04669

A WI ACC!!	ETTERING DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C23C22/12 C23C22/36		
	•		
Nach der int	ternationalen Paterntklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif	ikation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE		
	ter Mindestprüfstoff (Klassfikationssystem und Klassfikationssymbole)	
IPK 6	C23C		
	V-2Mouth	it diese unter die recherchierten Gehiele	tallen
Recherchier	nte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, sowe	Wit cliebe Childs clie 160 Brown control	
		O	Suchbaggita)
Während de	er internationalen Fleicherche Konsultierte elektronische Datenbank (Nam	ne der Datenbank und evil. Verwerbete C	, act to giller
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		5 A
Kategone'	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	COMPANY)		1,14,15
X	GB 510 684 A (PYRENE COMPANY) 4. August 1939		1,14,15
<u>.</u>	siehe Seite 8, Zeile 80-107; Anspr	rüche	
	5,17		
	DE 44 41 710 A (HENKEL KGAA) 30. M	Mai 1996	
A	DE 44 41 /10 A (HEIREE ROAA) 50: 1	141 1550	
İ			
1			
1			
			<u> </u>
w	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patenttamitie	
	ntnehmen ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T° Spätere Veröffentlichung, die nach de	m internationalen Anmeldedatum
A Varāt	ttentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik detimiert. r nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern r	lur zum Verslandnis des der
'F" ältere	ne Dokument, das jedoch erst am oder, nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist	
m = 1/0 mit	Hamiliahung die geeignet ist einen Prioritätsansonuch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffen	hichung nicht als neu oder auf
sche	einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer Isran im Racherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden :	erlindenscher Tätigkeit beruhend bei "Y" Veröffentlichung von besonderer Bed	eutung: die beanspruchte Erfindur
aus	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie igeführt)	kann nicht als auf erfinderischer Täti werden, wenn die Veröffentlichung n	nit einer oder menreren anderen
	offentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmal	nn naheliegenoisi
-O- Vara	stentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	
Datum de	es Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen l	-techerchenberichts
	7. Dezember 1998	14/12/1998	
-		Bevoltmächtigter Bediensteter	
Name un	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2	Cotomisso milion commission	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Torfs, F	
ı	Fax: (+31-70) 340-3016	1 ,0,,,,	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröfferttlich

s, die zur selben Patentfamilie gehören

T/EP 98/04669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
GB :	510684	A	<u> </u>	BE CH DE FR	432557 A 231715 A 750957 C 849856 A	04-12-1939
DE	4441710	A	30-05-1996	AU AU BR CA WO EP JP ZA	698370 B 4171996 A 9509759 A 2205996 A 9616205 A 0793738 A 10509766 T 9509938 A	29-10-1998 17-06-1996 16-09-1997 30-05-1996 30-05-1996 10-09-1997 22-09-1998 23-05-1996



5

10

15

20

25

Phosphating Method Accelerated by N-oxides

This invention relates to a phosphating solution, to a phosphating concentrate and to a process for phosphating metal surfaces with aqueous acidic phosphating solutions containing zinc and phosphate ions and at least one organic N-oxide and to their use for pretreating the metal surfaces for subsequent coating, more particularly electrodeposition coating. The process according to the invention may be used for treating surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel, aluminium, aluminized or alloy-aluminized steel.

The object of phosphating metals is to produce on the metal surface firmly intergrown metal phosphate coatings which improve resistance to corrosion and, in conjunction with paints and other organic coatings, lead to a significant increase in paint adhesion and in resistance to creepage in corrosive environments. Phosphating processes have long been known. Low-zinc phosphating processes where the phosphating solutions have comparatively low contents of zinc ions, for example 0.5 to 2 g/l, are particularly suitable for pretreatment in preparation for painting. A key parameter in low-zinc phosphating baths is the ratio by weight of phosphate ions to zinc ions which is normally of the order of > 12:1 and can assume values of up to 30:1.

It has been found that phosphate layers with distinctly improved corrosion resistance and paint adhesion properties can be formed by using other polyvalent cations than zinc in the phosphating baths. For example, low-zinc processes where, for example, 0.5 to 1.5 g/l manganese ions and, for example, 0.3 to 2.0 g/l nickel ions are added are widely used as so-called trication processes for preparing metal surfaces for painting, for example for the cathodic electrodeposition painting of car bodies.

DE-A-40 13 483 describes phosphating processes with which it is



possible to obtain corrosion resistance properties comparable with those achieved by the trication process. These processes use copper in low concentrations (0.001 to 0.03 g/l) instead of nickel. Oxygen and/or other similarly acting oxidizing agents are used to oxidize the divalent iron formed during the pickling of steel surfaces into the trivalent stage. The other similarly acting oxidizing agents mentioned include nitrite, chlorate, bromate, peroxy compounds and organic nitro compounds, such as nitrobenzene sulfonate. German patent application **DE 42 10 513** modifies this process by adding hydroxylamine, salts or complexes thereof in a quantity of 0.5 to 5 g/l hydroxylamine to modify the morphology of the phosphate crystals formed.

The use of hydroxylamine and/or hydroxylamine compounds for influencing the form of the phosphate crystals is known from a number of published patent applications. According to **EP-A-315 059**, a particular effect of using hydroxylamine in phosphating baths is that the phosphate crystals are formed in a desirable columnar or nodal form on steel, even when the concentration of zinc in the phosphating bath exceeds the normal range for low-zinc processes.

Hydroxylamine has the major process-related advantage that it generally does not decompose on its own in the phosphating bath or in phosphating concentrates. Accordingly, it is possible to produce phosphating bath concentrates and regenerating solutions for phosphating baths which directly contain the necessary quantities of accelerator. There is, therefore, no need for complicated subsequent addition of the accelerator in a separate step, as is necessary, for example, where nitrite or hydrogen peroxide is used as the accelerator. However, if the phosphating solution contains copper ions, which is a current trend in the art, hydroxylamine gradually decomposes under the catalytic influence of those ions. In this case, the accelerator has to be separately added to the phosphating bath in large quantities. Accordingly, there is a need for new accelerators which

can be incorporated similarly to hydroxylamine in phosphating baths, phosphating bath concentrates and regenerating solutions without decomposing after a short time. The phosphating baths, concentrates and regenerating solutions are expected to have this property even in the presence of copper ions.

The problem addressed by the present invention was to provide a phosphating process which would have the advantages of hydroxylamine-accelerated processes without any of their disadvantages in regard to decomposition in the presence of copper ions. The phosphating process would lend itself to application by spraying, spraying/dipping or dipping.

Accordingly, the present invention relates to an acidic aqueous phosphating solution containing

0.2 to 3 g/l zinc ions,

3 to 50 g/l phosphate ions expressed as PO₄³- and

15 accelerators,

5

10

20

25

30

characterized in that the solution contains

0.05 to 4 g/l of an organic N-oxide as accelerator.

Preferred organic N-oxides are those which have a saturated, unsaturated or aromatic 5- or 6-membered ring system and in which the N-atom of the N-oxide is part of that ring system. Examples of such compounds are the N-oxides of substituted or unsubstituted pyrroles, imidazoles, oxazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines, oxazines or hydrogenation products thereof which have saturated or partly unsaturated rings. It is particularly preferred to use N-oxides of substituted or unsubstituted pyridines and morpholines such as, in particular, pyridine-N-oxide, 2-methyl pyridine-N-oxide 4-methyl pyridine-N-oxide, morpholine-N-oxide and N-methyl morpholine-N-oxide. The last of these N-oxides is particularly preferred.

The phosphating solution may contain one or more of these N-oxides. The total concentration of the N-oxides in the phosphating solution

10

15

20

25

30

is preferably in the range from 0.1 to 3 g/l and more preferably in the range from 0.3 to 2 g/l. With lower concentrations, the accelerating effect diminishes; higher concentrations are harmless, but do not afford any technical advantage and are therefore uneconomical.

Besides zinc ions, phosphating baths generally contain sodium, potassium and/or ammonium ions for adjusting the free acid. The concept of the free acid is familiar to the expert on phosphating. The method selected in this specification to determine the free acid and the total acid is described in the Examples. Free acid values of 0 to 1.5 points and total acid values of about 15 to about 35 points are in the technically normal range and are suitable for the purposes of the present invention.

The zinc contents are preferably in the range from 0.4 to 2 g/l and more preferably in the range from 0.5 to 1.5 g/l which is normal for low-zinc processes. The ratio by weight of phosphate ions to zinc ions in the phosphating baths may vary within wide limits providing it is in the range from 3.7 to 30:1. A ratio by weight of 10 to 20:1 is particularly preferred.

It has been found in practice that, where an organic N-oxide is used as accelerator in accordance with the present invention, it is advisable to use relatively highly concentrated activating solutions for the activation step normally preceding the phosphating process. However, if the organic N-oxide is supplemented by a suitable co-accelerator, activation may be carried out in the usual way.

Accordingly, a phosphating solution according to the invention additionally containing about 0.3 to about 4 g/l chlorate ions is preferably used. The chlorate concentration is preferably in the range from 1 to 3 g/l. Instead of or together with the chlorate ions, the phosphating solution may contain one or more of the following accelerators in addition to the organic N-oxide:

0.003 to 0.03 and preferably 0.005 to 0.015 g/l hydrogen peroxide in free or

PCT/EP98/04669

bound form,

5

10

15

20

30

0.2 to 1 and preferably 0.25 to 0.5 g/l nitroguanidine,

0.15 to 0.8 and preferably 0.2 to 0.5 g/l m-nitrobenzene sulfonate ions.

Hydrogen peroxide may be added as such to the phosphating solution. However, it may also be used in bound form in the form of compounds which form or eliminate hydrogen peroxide in the phosphating bath. Examples of such compounds are perborates, percarbonates, salts of peroxo acids such as, for example, peroxodisulfate or peroxides such as, for example, sodium or potassium peroxide.

Chlorate ions and/or m-nitrobenzene sulfonate ions are preferably used in the form of their water-soluble salts, for example their alkali metal salts.

Phosphating solutions containing other monovalent or divalent metal ions, which have been found by experience to have a favorable effect on the paint adhesion and corrosion prevention of the phosphate layers produced, are preferably used in the phosphating process according to the invention. In a preferred embodiment, therefore, the phosphating solution according to the invention additionally contains one or more of the following cations:

- 0.1 to 4 g/l manganese(II),
- 0.2 to 2.5 g/l magnesium(II),
- 0.2 to 2.5 g/l calcium(II),
- 25 0.002 to 0.2 g/l copper(II),
 - 0.1 to 2 g/l cobalt(II).

If desired, the phosphating solutions may additionally contain nickel ions. However, phosphating baths which have minimal contents of nickel ions or, if desired, may even be nickel-free are preferred for health reasons



15

20

25

30

and ecological reasons.

In one preferred embodiment, for example, the phosphating solution according to the invention contains 0.1 to 4 g/l manganese ions and 0.002 to 0.2 g/l copper ions and no more than 0.05 g/l and, in particular, no more than 0.001 g/l nickel ions as additional cations besides zinc ions. However, if it is desired to stay with the conventional trication technology, phosphating baths according to the invention containing 0.1 to 4 g/l manganese ions and in addition 0.1 to 2.5 g/l nickel ions besides zinc ions may be used. In principle, the form in which the cations are introduced into the phosphating baths is of no relevance. However, it is particularly appropriate to use oxides and/or carbonates as the cation source.

In the phosphating of zinc-containing surfaces, it has proved to be favorable to limit the nitrate content of the phosphating bath to at most 0.5 g/l. This suppresses the problem of so-called fisheye formation and improves protection against corrosion, particularly where nickel-free phosphating baths are used. Nitrate-free phosphating baths are particularly preferred.

In the case of phosphating baths intended to be suitable for various substrates, it has become standard practice to add free and/or complexed fluoride in quantities of up to 2.5 g/l total fluoride, including up to 750 mg/l free fluoride, expressed as F⁻. The presence of fluoride in such quantities is also of advantage for the phosphating baths according to the invention. In the absence of fluoride, the aluminium content of the bath should not exceed 3 mg/l. In the presence of fluoride, higher Al contents are tolerated as a result of complexing providing the concentration of the non-complexed Al does not exceed 3 mg/l.

In principle, phosphating baths may be prepared by dissolving the individual components in water in situ in the required concentration range. In practice, however, it is normal to use concentrates which contain the individual constituents in the required quantities and from which the ready-

10

15

20

25

30

to-use phosphating bath is prepared in situ by dilution with water or which are added as a regenerating solution to a working phosphating bath in order to compensate for the consumption of active components. However, phosphating concentrates such as these are adjusted to a highly acidic pH for stabilization. After dilution with water, therefore, the pH value and/or the free acid has to be neutralized fairly often to the required range. Alkaline substances such as, for example, sodium hydroxide or sodium carbonate or basic salts or hydroxides of Ca, Mg, Zn are added for this purpose.

Accordingly, the present invention also relates to an aqueous concentrate which, after dilution with water by a factor of 10 to 100 and optionally after pH adjustment to a working range of 2.5 to 3.6, gives a phosphating solution of the type claimed in one or more of claims 1 to 13.

The present invention also relates to a process for phosphating metal surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel and/or of aluminium. The materials mentioned may also be present alongside one another, as is increasingly the case in car manufacture. The metal surfaces are contacted with the phosphating solution according to the invention by spraying or dipping or by a combination thereof. The temperature of the phosphating solution is preferably in the range from about 40 to about 60°C.

The phosphating process may be used for phosphating steel or galvanized steel strip in strip mills. The phosphating times are of the order of about 3 to about 20 seconds. However, the process may be used in particular in the automotive industry where treatment times of 1 to 8 minutes are normal. It is particularly intended for the treatment of the above-mentioned metal surfaces in preparation for painting, more particularly cathodic electrodeposition painting. The phosphating process may be regarded as part of the normal pretreatment chain. Within this chain, phosphating is generally preceded by cleaning/degreasing, intermediate rinsing and activation steps, activation normally being carried



PCT/EP98/04669

The phosphating treatment out with titanium phosphate activators. according to the invention may be followed, optionally after rinsing, by a passivating aftertreatment. Chromic acid treatment baths are widely used for such an aftertreatment. However, in the interests of safety at work and environmental protection and for reasons of waste disposal, there is a tendency to replace these chromium-containing passivating baths by chromium-free treatment baths. Pure inorganic baths, more particularly based on zirconium compounds, and even organic baths, for example based on poly(vinylphenols), are known for this purpose. phosphating solutions containing neither nickel nor copper ions are used, a distinct improvement in corrosion prevention can be obtained by adding copper or silver ions to the baths for the passivating aftertreatment. For example, passivating after-rinse solutions which contain 0.001 to 10 g/l copper ions and which if desired may be free from other passivating components may be used. In general, an intermediate rinse with deionized water is carried out between this after-passivation step and the subsequent electrodeposition painting process.

8

Examples

20

25

10

15

Examples 1-7, Comparison Examples 1 and 2

The phosphating processes according to the invention and comparison processes were tested on steel plates (St 1405) of the type used in car manufacture. The following process steps - normal in body assembly - were carried out by spraying:

- Cleaning with an alkaline cleaner (Ridoline® 1559, Henkel KGaA),
 4% in mains water, 60°C, 4 minutes.
- 2. Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute.
- 30 3. Activation with a titanium phosphate activator (Fixodine® 9112,

Henkel KGaA), 0.2% in deionized water, room temperature, 1 minute.

4. Phosphating with phosphate baths having the following composition:

1.0 g/l Zn²⁺

5 0.8 g/l Mn²⁺

0.5 g/l Ni²⁺

0.05 q/l Fe²⁺

14 g/l phosphate, expressed as PO₄3-

accelerator according to Table 1

10 pH: 3.3; free acid: 0.9; total acid: 23

temperature: 55°C; treatment time: 3 minutes' spraying.

For all the Examples and Comparison Examples, the free acid point count is understood to be the quantity in ml of 0.1-normal sodium hydroxide consumed in titrating 10 ml of bath solution to a pH value of 3.6. Similarly, the total acid point count is the consumption in ml to a pH value of 8.2. Exceptions to this definition (Examples 19-31, Comparison Examples 6-11) are indicated there.

- 5. Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute.
- 6. Blow-drying with compressed air.

20

15

The weight per unit area ("layer weight") was determined by dissolution in 5% chromic acid solution in accordance with DIN 50942.





Example No.	Accelerator	Concentration (g/l)	Layer weight (g/m²)	Layer appearance ¹⁾
Comp. 1	None		1.5	_
Comp. 2	Hydroxylammonium sulfate	2.0	3.3	++
Example 1	N-Methyl morpholine-N-oxide	0.5	4.9	+
Example 2	N-Methyl morpholine-N-oxide	1	3.1	++
Example 3	4-Picoline-N-oxide	0.5	4.4	+
Example 4	4-Picoline-N-oxide	1	3.5	++
Example 5	Pyridine-N-oxide	0.5	4.5	+
Example 6	Pyridine-N-oxide	1	3.8	+
Example 7	Pyridine-N-oxide	1.5	2.9	++

1) Layer appearance:

- very coarsely crystalline, non-uniform, non-compact
- + coarsely crystalline, slightly non-uniform, only partly compact
- ++ finely crystalline, uniform, compact.

Examples 8 to 14, Comparison Examples 3 and 4

The accelerating effect and stability of the accelerators according to the invention was tested in nickel-free copper-containing phosphating baths. The general process sequence corresponded to Examples 1 to 7. Baths of the following composition were used for phosphating:

1.0 g/l Zn²⁺
0.8 g/l Mn²⁺
0.007 g/l Cu²⁺
0.01 g/l Fe²⁺

15 g/l phosphate, expressed as PO₄3-



accelerator according to Table 2

pH: 3.3; free acid: 0.9; total acid: 25

temperature: 55°C; treatment time: 3 minutes' spraying

11

In order to test the stability of the accelerators according to the invention against copper ions, the accelerator concentration was measured immediately after preparation of the phosphating bath. Three steel plates were then phosphated immediately afterwards. The phosphating results are set out in Table 2. After the phosphating of the three test plates, the phosphating bath was stirred with a magnetic stirrer for 24 hours at a temperature of 55°C so intensively that air was taken into the phosphating bath through the stirrer funnel. The accelerator concentration was then remeasured.

Hydroxylamine was determined by the standard acetone method: (1) the bath solution diluted in a ratio of 1:20 is adjusted to a pH of 3.76 with 0.1 n NaOH, 10 ml of acetone are added and (2) the pH is readjusted to 3.76 with 0.1 n NaOH. Consumption (2) in ml x 0.033 = % hydroxylamine in the bath. In Table 2, the content is converted into hydroxylammonium sulfate. The N-oxides were determined by high-pressure liquid chromatography (HPLC).





Table 2: Accelerators, accelerator stability, phosphating results

Example No.	Accelerator	Initial con- centration (g/l)	Concen- tration after ageing (g/l)	Appear- ance of layer ¹⁾	Layer weight (g/l)
Comp. 3	Hydroxylamine sulfate	2 g/l		++	3.7
Comp. 4	Hydroxylamine sulfate	1.5	-	++	4.0
Ex. 8	N-methyl morpholine- N-oxide	2.0	1.9	++	3.1
Ex. 9	N-methyl morpholine- N-oxide	1.5	1.45	++	3.2
Ex.10	N-methyl morpholine- N-oxide	1.0	0.9	++	3.0
Ex. 11	4-Picoline-N-oxide	2.5	2.4	++	2.9
Ex. 12	4-Picoline-N-oxide	1.5	1.4	++	3.4
Ex. 13	4-Picoline-N-oxide	0.75	0.7	++	4.1
Ex. 14	4-Picoline-N-oxide	0.4	0.4	+	4.5

¹⁾ cf. Table 1

Example 15, Comparison Example 5

The typical automotive substrates cold-rolled steel St 1405 (CRS), steel electrolytically galvanized on both sides (EG) and steel hot-dipgalvanized on both sides (HDG) were used for these Examples. The following process steps were carried out:

- Cleaning with an alkaline cleaner (Ridoline® 1401, Henkel KGaA), 1) 5% in mains water, 75°C, 5 minutes immersion.
- Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute. 2)
- Activation with a liquid titanium phosphate activator (Fixodine® 50 3) CF, Henkel KGaA), 0.05% in deionized water, room temperature, 1 minute's immersion.
- Phosphating with a phosphate bath having the following 4)



composition:

1.2 g/l Zn^{2+,}

0.76 a/I Mn²⁺.

0.007 g/I Cu²⁺,

5 12.5 g/l PO₄³-,

15

20

25

30

2.7 g/l 25% by weight H₂SiF₆ solution,

2 g/l N-methyl morpholine-N-oxide,

free acid: 0.9; total acid: 23,

temperature: 54°C; 3 minutes' immersion.

- 10 5) Rinsing with deionized water, room temperature, 1 minute.
 - 6) Blow-drying with compressed air.
 - 7) Painting, cathodic electrodeposition paint Cathoguard 400 and Aufbau DB, metallic silver.

On cold-rolled steel, the composition of the layer was determined by atomic absorption spectroscopy after dissolution. The following ratios by weight of the metals were found: Zn: Mn: Cu = 160 : 25 : 1.

A standard automotive alternating climate test (VDA 621-415) was carried out with painted steel plates. For evaluation, paint creepage at a score (half score width) was measured and the degree of corrosion was determined by a chipping test to the VW standard (scale values from 1 to 10 according to increasing corrosion).

Comparison Example 5 differs from Example 15 in that 2 g/l hydroxylammonium sulfate was used as accelerator instead of N-morpholine-N-oxide.

After the phosphating of cold-rolled steel, the following metal ratio was determined in the phosphate layer: Zn : Mn : Cu = 140 : 22 : 1.

The results are set out in Table 3. The two tests clearly show that the phosphating results obtained where N-morpholine-N-oxide is used as accelerator in accordance with the invention are not significantly different



from those obtained with the known accelerator hydroxylammonium sulfate.

Table 3: Phosphating results

Example 15

Substrate	Layer weight (g/m²)	Crystal size (µm)	Paint creepage (U/2, mm)	Chipping test (K-value)
CRS	3.3	3 to 7	0.95	1
EG	4.6	3 to 5	2.45	1.5
HDG	4.2	2 to 6	2.95	2

Comparison 5

Substrate	Layer weight (g/m²)	Crystal size (µm)	Paint creepage (U/2, mm)	Chipping test (K-value)
CRS	2.6	3 to 5	0.85	1
EG	4.1	3 to 7	2.5	1
HDG	4.5	5 to 9	2.85	2.5

Examples 16, 17, 18

Cold-rolled steel was phosphated by the following process steps:

- 1) Cleaning with an alkaline cleaner (Ridoline® 1559, Henkel KGaA), 2.5% in mains water, 75°C, 5 minutes' immersion.
- 2) Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute.
- 3) Activation with a liquid titanium phosphate activator (Fixodine® 50 CF, Henkel KGaA), 0.05% in deionized water, room temperature, 30 seconds' spraying, spraying pressure 1 bar.
- 4) Phosphating with phosphating baths according to Table 4, 52°C, 30





seconds' spraying, spraying pressure 1 bar. In addition to the components listed in Table 4, the phosphating baths contained various quantities of complexed fluoride (H₂SiF₆) and had different free acid and total acid values. These are set out in Table 5 together with the layer weights obtained and the appearance of the phosphate layers (as investigated by scanning electron microscopy).

- rinsing with mains water, room temperature, 1 minute 5)
- blow-drying with compressed air. 6)

Table 4: Phosphating solutions (composition in g/l)

Component (g/l)	Example 16	Example 17	Example 18
H₃PO₄ 85%	18.15	18.15	18.15
Zn ²⁺	1.3	1.3	0.85
Mn ²⁺	1.05	1.05	0.8
Fe ²⁺	0.03	0.03	0.03
Ni ²⁺	_	0.4	_
N-Methyl morpholine-N-oxide	2	2	2





Phosphating solution	F ⁻ (free) F ⁻ (complex) (ppm)	Free acid (points)	Total acid (points)	Layer weight (g/m²)	Appearance
Example 16	- 1500	0.7	20.3	1.22	Almost compact
Example 16	- 1500	0.35	19.8	1.38	Compact, crystals 5-
Example 16	- 1500	0.15	18.4	1.82	Compact
Example 16	- 2500	0.38	21.2	1.22	Compact, crystals 4-8 µm
Example 16	- 2500	0.2	20.9	1.53	Compact
Example 16	- 2500	0.15	20.8	1.84	Compact
Example 16	150 2500	0.3	21.5	1.22	Compact, crystals 4-8 µm
Example 16	150 2500	0.15	20.8	1.84	Compact
Example 17	- 1500	0.5	22.2	1.95	Compact
Example 17	- 1500	0.3	21.7	3.34	Compact, crystals 4-8 µm
Example 17	- 1500	0.36	21.8	1.85	Compact, crystals 4-8 µm

The phosphating solution for Example 18 is included in Table 4. It additionally contained 1750 ppm of complexed fluoride (H_2SiF_6). The substrates CRS, EG and HDG were phosphated with this solution at temperatures of 45°C and 50°C by the sequence of process steps mentioned above. The layer weights are set out in Table 6. In every case,

visually satisfactory layers were obtained.

Table 6:Phosphating parameters and results
Phosphating solution of Example 18

Temperature (°C)	Free acid (points)	Total acid (points)	Substrate	Layer weight (g/m²)
45	0.2	19.3	CRS	2.60
			EG	1.81
			HDG	2.71
50	0.5	19.6	CRS	1.55
			EG	1.53
			HDG	2.07

Examples 19-31, Comparison Examples 6-11

The phosphating processes according to the invention and comparison processes were tested on steel plates (St 1405) of the type used in car manufacture. The following process steps - normal in body assembly - were carried out by spraying:

- 1. Cleaning with an alkaline cleaner (Ridoline[®] 1559, Henkel KGaA), 2% in mains water, 58°C, 5 minutes.
- 2. Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute.
- 3. Activation with a titanium phosphate activator (Fixodine® 9112, Henkel KGaA), 0.1 or 0.5% in deionized water, room temperature, 1 minute.
- 4. Phosphating with phosphating baths having the following composition:
 - 1.2 g/l Zn²⁺
 - 0.8 g/l Mn²⁺



0.007 g/l Cu²⁺
0.68 g/l SiF₆²⁻
0.8 g/l F⁻

14 g/l phosphate, expressed as PO₄3-

accelerator according to Tables 7 to 10

pH: 3.3; free acid: Tables 7 to 10; total acid: 21

temperature: 50°C; treatment time: 4 minutes' immersion.

The free acid points count is understood to be the quantity in ml of 0.1 normal sodium hydroxide consumed in titrating 10 ml of bath solution to a pH of 3.6. Similarly, the total acid points count is the consumption in ml to a pH value of 8.5. 5.

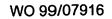
- 5. Rinsing with mains water, room temperature, 1 minute.
- 6. Blow-drying with compressed air.

The weight per unit area ("layer weight") was determined by dissolution in 5% chromic acid solution in accordance with DIN 50942.

Table 7:Variable bath parameters and layer weights

Example No.	Concentration of activating solution (% by weight)	N-Methyl morpholine- N-oxide (g/l)	Chlorate (g/l)	Free acid (points)	Layer weight (g/m²)
Comp. 6	0.1	0	3	0.7	n.c. ¹⁾
Example 19	0.1	2	3	0.7	2.8
Example 20	0.1	2	3	1.2	3.2
Comp. 17	0.5	0	3	0.7	n.c.
Example 21	0.5	2	3	0.7	2.3
Example 22	0.5	2	3	1.2	2.5

¹⁾ n.c. = layer not compact





Example No.	Concentration of activating solution (% by weight)	N-Methyl morpholine-N- oxide (g/l)	H ₂ O ₂ (ppm)	Free acid (points)	Layer weight (g/m²)
Comp. 8	0.1	-	15	0.6	n.c. ¹⁾
Example 23	0.1	2	5	0.6	3.2
Example 24	0.1	2	10	0.6	2.8
Example 25	0.1	2	15	0.6	2.0
Example 26	0.1	2	20	0.6	1.5

^{1) =} Layer not compact

Table 9:Variable bath parameters and layer weights

Example No.	Concentration of activating solution (% by weight)	N-Methyl morpholine-N- oxide (g/l)	Chlorate (g/l)	Free acid (points)	Layer weight (g/m²)
Comp. 9	0.1	-	400	0.8	n.c. ¹⁾
Comp. 10	0.1	-	500	0.8	3.0
Example 27	0.1	2	300	0.8	2.6
Example 28	0.1	2	400	0.8	2.3

^{1) =} Layer not compact



PCT/EP98/04669

Table 10:Variable bath parameters and layer weights

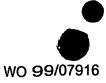
Example No.	Concentration of activating solution (% by weight)	N-Methyl morpholine- N-oxide (g/l)	m-Nitro- benzene sulfonate (ppm)	Free acid (points)	Layer weight (g/m²)
Comp. 11	0.1	-	450	0.8	n.c. ¹⁾
Example 29	0.1	2	150	0.8	2.4
Example 30	0.1	2	300	0.8	2.2
Example 31	0.1	2	450	0.8	2.0

^{1) =} Layer not compact

WO 99/07916



- 1. An acidic aqueous phosphating solution containing 0.2 to 3 g/l zinc ions, 3 to 50 g/l phosphate ions expressed as PO_4^{3L} and accelerator, characterized in that the solution contains 0.05 to 4 g/l of an organic Noxide as accelerator.
- 2. A phosphating solution as claimed in claim 1, characterized in that the organic N-oxide contains a saturated, unsaturated or aromatic 5- or 6-membered ring system and the N atom of the N-oxide is part of that ring system.
- 10 3. A phosphating solution as claimed in claim 2, characterized in that the organic N-oxide is selected from N-oxides of substituted or unsubstituted pyrroles, imidazoles, oxazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines, oxazines or hydrogenation products thereof.
- 4. A phosphating solution as claimed in claim 3, characterized in that the N-oxide is selected from N-oxides of substituted or unsubstituted pyridines and morpholines, more particularly from pyridine-N-oxide, 2-methyl pyridine-N-oxide, 4-methyl pyridine-N-oxide, morpholine-N-oxide and N-methyl morpholine-N-oxide.
- A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 4,
 characterized in that it contains 0.1 to 3 g/l and preferably 0.3 to 2 g/l of the organic N-oxide.
 - 6. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that it additionally contains 0.3 to 4 g/l chlorate ions.
- 7. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 6,
 25 characterized in that it additionally contains one or more of the following accelerators:
 - 0.003 to 0.03 g/l hydrogen peroxide in free or bound form,
 - 0.2 to 1 g/l nitroguanidine,
 - 0.15 to 0.8 g/l m-nitrobenzene sulfonate ions.
- 30 8. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 7,



characterized in that it additionally contains one or more of the following cations:

- 0.1 to 4 g/l manganese(II),
- 0.2 to 2.5 g/l magnesium(II),
- 5 0.2 to 2.5 g/l calcium(II),
 - 0.002 to 0.2 g/l copper(II),
 - 0.1 to 2 g/l cobalt(II).

10

25

30

- 9. A phosphating solution as claimed in claim 8, characterized in that it contains 0.1 to 4 g/l manganese ions and 0.002 to 0.2 g/l copper ions and no more than 0.05 g/l nickel ions.
- 10. A phosphating solution as claimed in claim 8, characterized in that it contains 0.1 to 4 g/l manganese ions and in addition 0.1 to 2.5 g/l nickel ions.
- 11. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 10,
 15 characterized in that it contains 0.4 to 2 g/l and preferably 0.5 to 1.5 g/l zinc ions.
 - 12. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 11, characterized in that it contains no more than 0.5 g/l nitrate ions.
- 13. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 12, characterized in that it additionally contains free and/or complex fluoride in quantities of up to 2.5 g/l total fluoride, including up to 750 mg/l free fluoride, expressed as F⁻.
 - 14. An aqueous concentrate which gives the phosphating solution claimed in one or more of claims 1 to 13 after dilution with water by a factor of 10 to 100 and optionally pH adjustment to a working range of 2.5 to 3.6.
 - 15. A process for phosphating metal surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel and/or of aluminium, in which the metal surfaces are contacted with the phosphating solution claimed in one or more of claims 1 to 13 by spraying or dipping or by a combination thereof over a period of 3 seconds to 8 minutes.



- 1. An acidic aqueous phosphating solution containing zinc ions, phosphate ions and an organic N-oxide as accelerator, characterized in that the solution contains
- 0.2 to 3 g/l zinc ions,
 3 to 50 g/l phosphate ions expressed as PO₄³⁻ and
 0.05 to 4 g/l of an organic N-oxide containing a saturated, unsaturated or aromatic 5- or 6-membered ring system, the N atom of the N-oxide being part of that ring system and the ratio by weight of phosphate ions to zinc ions being from 3.7 to 30:1.
 - 2. A phosphating solution as claimed in claim 1, characterized in that the organic N-oxide is selected from N-oxides of substituted or unsubstituted pyrroles, imidazoles, oxazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines, oxazines or hydrogenation products thereof.
- 15 3. A phosphating solution as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the N-oxide is selected from N-oxides of substituted or unsubstituted pyridines and morpholines, more particularly from pyridine-N-oxide, 2-methyl pyridine-N-oxide, 4-methyl pyridine-N-oxide, morpholine-N-oxide and N-methyl morpholine-N-oxide.
- 20 4. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that it contains 0.1 to 3 g/l of the organic N-oxide.
 - 5. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that it additionally contains 0.3 to 4 g/l chlorate ions.
- 6. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 5,
 25 characterized in that it additionally contains one or more of the following accelerators:
 - 0.003 to 0.03 g/l hydrogen peroxide in free or bound form,
 - 0.2 to 1 g/l nitroguanidine,
 - 0.15 to 0.8 g/l m-nitrobenzene sulfonate ions.
- 30 7. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 6,



WO 99/07916

PCT/EP98/04669

characterized in that it additionally contains one or more of the following cations:

24

- 0.1 to 4 g/l manganese(II),
- 0.2 to 2.5 g/l magnesium(II),
- 5 0.2 to 2.5 g/l calcium(II),
 - 0.002 to 0.2 g/l copper(II),
 - 0.1 to 2 g/l cobalt(II).

10

- 8. A phosphating solution as claimed in claim 7, characterized in that it contains 0.1 to 4 g/l manganese ions and 0.002 to 0.2 g/l copper ions and no more than 0.05 g/l nickel ions.
 - 9. A phosphating solution as claimed in claim 7, characterized in that it contains 0.1 to 4 g/l manganese ions and in addition 0.1 to 2.5 g/l nickel ions.
- 10. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 9,
 15 characterized in that it contains 0.4 to 2 g/l zinc ions.
 - 11. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 10, characterized in that it contains no more than 0.5 g/l nitrate ions.
- 12. A phosphating solution as claimed in one or more of claims 1 to 11, characterized in that it additionally contains free and/or complex fluoride in quantities of up to 2.5 g/l total fluoride, including up to 750 mg/l free fluoride, expressed as F⁻.
 - 13. An aqueous concentrate which gives the phosphating solution claimed in one or more of claims 1 to 12 after dilution with water by a factor of 10 to 100 and optionally pH adjustment to a working range of 2.5 to 3.6.
- 25 14. A process for phosphating metal surfaces of steel, galvanized or alloy-galvanized steel and/or of aluminium, in which the metal surfaces are contacted with the phosphating solution claimed in one or more of claims 1 to 12 by spraying or dipping or by a combination thereof over a period of 3 seconds to 8 minutes.